

## КАТИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ СКИАГИТ - Fe-МЭЙДЖОРИТ ПО ДАННЫМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Марченко Е.И.<sup>1</sup>, Исмаилова Л.С.<sup>2</sup>, Еремин Н.Н.<sup>1</sup>, Бобров А.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Московский Государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, marchenko-ekaterina@bk.ru

<sup>2</sup>Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН, г. Москва

По пиролитовой модели верхняя мантия Земли состоит преимущественно из оливина  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ , ортопироксена  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ , клинопироксена  $(\text{Ca}(\text{Mg,Fe}^{2+})\text{Si}_2\text{O}_6$  и граната  $(\text{Mg,Fe,Ca})_3(\text{Al,Fe,Cr})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  [Ringwood, 1975; Ita and Stixrude, 1992]. Таким образом, гранаты и их твердые растворы являются одними из самых распространенных фаз в верхней мантии Земли и в области переходной зоны. Исследование структуры и физических свойств твердых растворов на основе структурного типа граната полезны для построения геохимических моделей строения геосфер Земли и интерпретации геофизических аномалий.

В настоящей работе исследовалось влияние упорядочения катионов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и Si по 16a кристаллографическим позициям (рис.1) в твердом растворе скиагит - Fe-мэйджорит (*ski* - *Fe-maj*) с формулами конечных членов  $\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}_2^{3+}[\text{SiO}_4]_3$  и  $\text{Fe}_3^{2+}(\text{Fe}^{2+},\text{Si})_2[\text{SiO}_4]_3$  на структуру и физические свойства. В частности, проведено исследование диаграммы зависимости объема от состава твердого раствора, поскольку

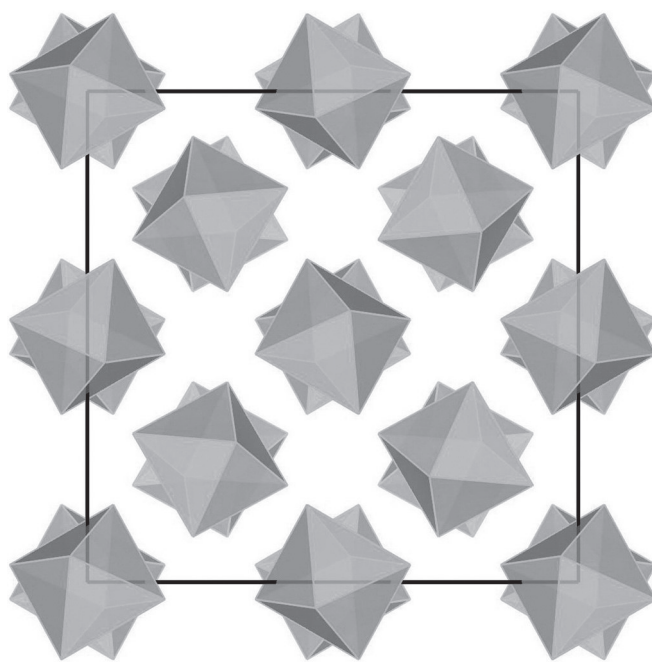


Рис. 1. Подрешетка из октаэдров в структурном типе граната

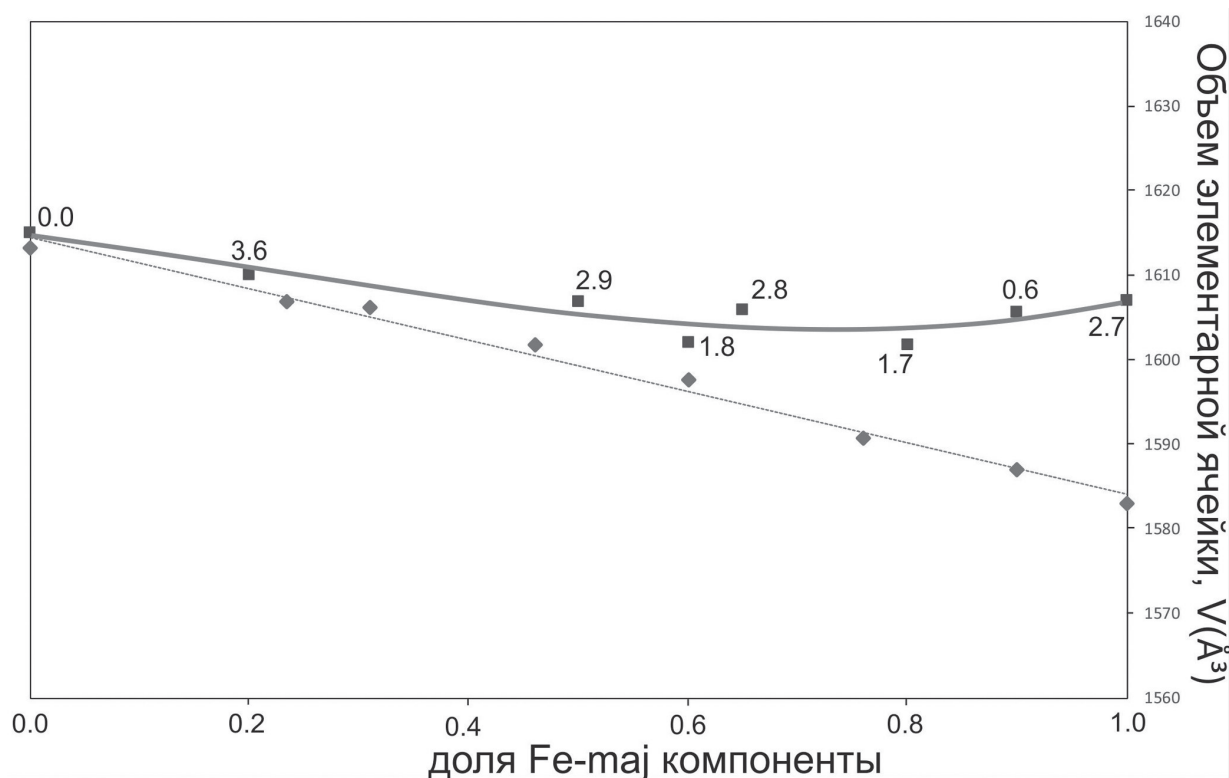


Рис. 2. Зависимость объема элементарной ячейки от состава и степени упорядочения твердого раствора *ski* - *Fe-maj*. Ромбами показаны результаты по модели виртуального кристалла, квадратами – расчеты неупорядоченных конфигураций. Цифрами показаны значения  $\chi^2$  конкретной атомной конфигурации

минал Fe-мэйджорита затруднительно получить экспериментальными методами.

На основании рентгеноструктурных данных образцов в системе *ski-Fe-maj* [Ismailova et al., 2017] разработана модель межатомных потенциалов взаимодействия, позволившая воспроизвести структурные особенности твердого раствора во всем диапазоне составов в приближении виртуального кристалла. Заметим, что в приближении виртуального кристалла кристаллографические позиции заселены статистически, что может сильно отличаться от локальной структуры реальных минеральных систем. Поэтому, для точного предсказания свойств твердого раствора в настоящей работе использовался метод моделирования в сверхъядерках с оптимальной атомной конфигурацией, поиск которой реализован в программе Binar [Еремин, 2008]. Исследованы сверхъядерки  $2 \times 2 \times 2$  (1536 атомов) и  $3 \times 3 \times 3$  (5184 атома) с различными значениями степени разупорядочения  $\chi^2$ .

На рис. 2 приведена зависимость объема элементарной ячейки *ski-Fe-maj* от состава и степени упорядочения. Как видно из рисунка, по модели виртуального кристалла наблюдается линейная зависимость, что хорошо воспроизводится разработанной моделью межатомных потенциалов с учетом нецелочисленных заселенностей октаэдрических позиций атомами различного сорта. Однако, эффекты разупорядочения приводят к заметному увеличению объемов элементарных

ячеек. Это приводит к смене линейной зависимости на нелинейную с увеличением Fe-*maj* составляющей, что согласуется с имеющейся ограниченной экспериментальной информацией. Также отметим, что неупорядоченные конфигурации твердого раствора заметно выгоднее по энергии во всем диапазоне составов, чем их упорядоченные аналоги.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Еремин Н.Н., Деянов Р.З., Урусов В.С. Выбор ячейки с оптимальной атомной конфигурацией при моделировании неупорядоченных твердых растворов // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. №1. С. 11-23.
2. Ismaililova L., Bykov M., Bykova E., Bobrov A., Kupenko I., Cerantola V., Vasiukov D., Dubrovinskaia N., McCammon C., Hanfland M., Glazyrin K., Liermann H.-P., Alexander Chumakov A., and Dubrovinsky L. Effect of composition on compressibility of skiagite-Fe-majorite garnet // American mineralogist. 2017.V. 102, P. 184-191.
3. Ita, J., and Stixrude, L. Petrology, elasticity, and composition of the mantle transition // Journal of Geophysical Research. 1992. V. 97(B5). P. 6849–6866.
4. Ringwood, A.E. (1975) Composition and petrology of the Earth's upper mantle // McGraw-Hill, London, New York and Sydney. 1975. 618 p.